

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

# PATENT SCHRIFT



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 287 796 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1  
Patentgesetz der DDR  
vom 27. 10. 1983  
in Übereinstimmung mit den entsprechenden  
Festlegungen im Einigungsvertrag

4(51) G 03 C 1/68

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD G 03 C / 332 518 3	(22)	14.09.89	(44)	07.03.91
(71)	Technische Hochschule „Carl Schorlemmer“ Leuna-Merseburg, Otto-Nuschke-Straße, O - 4200 Merseburg, DE				
(72)	Ulrich, Sven, Dipl.-Chem.; Timpe, Hans-Joachim, Prof. Dr. sc. nat. Dipl.-Chem.; Reichmuth, Klaus, Dipl.-Chem.; Möckel, Peter, Dr., DE				
(73)	Technische Hochschule „Carl Schorlemmer“ Leuna-Merseburg, O - 4200 Merseburg; VEB Laborchemie Apolda, BT Spezialchemie Leipzig, O - 7143 Leipzig; Bezirkskrankenhaus Frankfurt (Oder), O - 1200 Frankfurt (Oder), DE				
(74)	siehe (71)				
(54)	Spektral sensibilisiertes photopolymerisierbares Material				

(55) 1,4-Dihydropyridin; Iodoniumsalz; Sulfoniumsalz; Photopolymerisation; Photoinitiator; Druckplatte; gedruckte Schaltung; Informationsaufzeichnung

(57) Die Erfindung betrifft ein spektral sensibilisiertes photopolymerisierbares Material. Die Erfindung betrifft für nahes UV- und kurzwelliges sichtbares Licht ( $310 \text{ nm} < \lambda < 420 \text{ nm}$ ) sensibilisierte photopolymerisierbare Materialien mit erhöhter Lichtempfindlichkeit für die Informationsaufzeichnung, die Herstellung von Druckplatten und gedruckten Schaltungen. Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein neues Initiatorsystem für einen spektral sensibilisiertes photopolymerisierbares Material mit hoher Empfindlichkeit und verbesserter Lagerstabilität zu schaffen. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß das Material ein lichtabsorbierendes 1,4-Dihydropyridin der allgemeinen Struktur I zusammen mit einem Coinitiator der allgemeinen Formel II  $R^1(R^2)_n(R^3)_m$  On  $Z^-$  enthält.

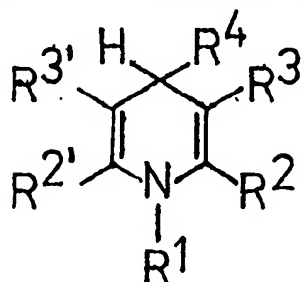
ISSN 0433-6461

4 Seiten

BEST AVAILABLE COPY

# **Erfindungsanspruch:**

1. Spektral sensibilisiertes photopolymerisierbares Material, bestehend aus Unterlage, mindestens einem schichtbildenden, oder durch geeignete Zusätze schichtbildend gemacht werden könnenden, radikalisch oder kationisch polymerisierbaren Monomeren, einem 1,4-Dihydropyridin, einem Coinitiator, einem Bindemittel und gegebenenfalls weiteren Zusätzen, gekennzeichnet durch die Kombination einer oder mehrerer 1,4-Dihydropyridinverbindungen der allgemeinen Formel I:



in der

$R^1 = H, \text{ Alkyl, Aralkyl, } R^{11}-CO \text{ (} R^{11} = \text{ Alkyl, Aralkyl)}$

$R^2, R^{2'} = \text{ gleich oder verschiedene H, Alkyl}$

$R^3, R^{3'} = \text{ gleich oder verschiedene COO Alkyl, CO Alkyl, COOH, CONR}^{31}R^{32} \text{ (} R^{31}, R^{32} = \text{ H, Alkyl, Aralkyl), CN}$

$R^4 = H, \text{ Alkyl, Aralkyl, } C_6H_5Y_n \text{ (} Y = Cl, Br, I, F, NO_2 \text{ Alkyl, Alkoxy), Furanyl}$

( $R^2, R^3$  bzw.  $R^{2'}, R^{3'}$  können cyclisch verbunden sein) mit einem Coinitiator der allgemeinen Formel II:



II,

wobei  $R^1, R^2, R^3 = \text{ Alkyl, Aralkyl, Aryl}$

$On^{\oplus} = I^{\oplus}, Cl^{\oplus}, Br^{\oplus}, S^{\oplus}, Se^{\oplus}, Te^{\oplus}$

$Z^{\ominus} = \text{ Anion, welches bei } 20^{\circ}C \text{ und Lichtausschluß nicht mit } On^{\oplus} \text{ reagiert, z. B. } Cl^{\ominus}, Br^{\ominus}, BF_4^{\ominus}, HSO_4^{\ominus}, ASF_6^{\ominus}, SbF_6^{\ominus}$

( $p = 0, 1, 2; q = 1, 2$ )

bedeuten.

2. Spektral sensibilisiertes photopolymerisierbares Material nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Zweikomponentensystem I, II die Komponenten in einem Verhältnis I:II zwischen 0,1 und 10 enthält.
3. Spektral sensibilisiertes photopolymerisierbares Material nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß zur Steigerung der Empfindlichkeit von kationisch polymerisierbaren Monomeren kurzzeitig vorzugsweise auf  $50-80^{\circ}C$  erwärmt wird.
4. Spektral sensibilisiertes photopolymerisiertes Material nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Gesamtmasse der Monomeren zur Gesamtmasse der Initiatoren I, II in einem Verhältnis von 5:1 bis 60:1 stehen kann.

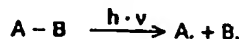
## **Anwendungsgebiet der Erfindung**

Das beschriebene Photoinitiatorsystem kann in negativ arbeitenden Materialien zur Informationsaufzeichnung sowie Herstellung von Druckplatten, gedruckten Schaltungen, lichthärtenden Klebern und zur Oberflächenbeschichtung eingesetzt werden.

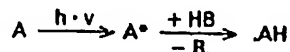
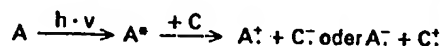
## **Charakteristik des bekannten Standes der Technik**

Es sind zahlreiche photopolymerisierbare Materialien beschrieben worden. Sie bestehen im Allgemeinen aus einem Bindemittel, Unterlage, Monomeren, Oligomeren, Initiatoren und Zusätzen wie Weichmacher, Stabilisatoren, Farbstoffe. Unter Lichteinwirkung werden durch das Initiatorsystem reaktive Spezies erzeugt, die ihrerseits die Polymerisation auslösen. Die Bildung dieser Spezies kann nach verschiedenen Mechanismen erfolgen:

## 1. Durch Photodissoziation bei Direktanregung oder Sensibilisierung



## 2. Durch Photoredoxreaktionen verbunden mit H-Abstraktion

3. Durch Photoredoxreaktion verbunden mit e<sup>-</sup>-Transfer

Hauptvertreter der 1. Gruppe sind Benzoln und Benzolderivate (DE-OS 17 69 168, 22 32 365; GB-PS 14 29 053) sowie Peroxide (S. G. Cohen, B. E. Osterberg, P. B. Sparrow, L. R. Blont, J. Polym. Sci. 3 [1949] 264)

## 2. Gruppe:

Benzophenon und -derivate (DE-OS 19 49 010)

Gemische von Benzophenon und Michlers Keton (DE 22 16 154)

Anthrachinon, Xanthon (DE-OS 17 55 089, US-PS 30 47 127, JP-PS 77 65 631, GB-PS 86 14 38, US-PS 30 46 127, 29 61 758)

## 3. Gruppe:

Farbstoffredoxsysteme (UV-PS 30 92 096)

Arendiazoniumsalze mit Donatoren (UV-PS 38 15 452, T. Yamase, T. Ikawa, H. Kado, E. Inoue, Sci. and Eng. 17 [1973] 23268)

Weiterhin ist bekannt, daß bei der Zersetzung von  $On^{\oplus}$ , wie z. B. von  $R-N_2^{\oplus}$  (GB-PS 13 21 263, US-PS 37 08 296, 41 71 974), Säuren entstehen, die in der Lage sind die kationische Polymerisation geeigneter Verbindungen auszulösen.

Durch Kombination der  $On^{\oplus}$  mit den oben erwähnten Initiatoren zu bivalenten Initiatoren läßt sich oftmals eine erhebliche Empfindlichkeitssteigerung erzielen (DD-PS 15 82 81).

Die Anwendung von 1,4-Dihydropyridinen in der oben beschriebenen Weise als Initiator für Polymere aufbaureaktionen ist in der Patentliteratur unbekannt.

Dagegen existieren Applikationen für Druckplattenherstellung, welche jedoch auf anderen Prinzipien beruhen, wie Abbau von Polymeren und Desaktivierung von Redoxverbindungen (DE-OS 22 42 106, DE-OS 27 58 210, DE-OS 27 10 417, DE-OS 27 18 130, DE-OS 28 08 010, JP 58 223 147).

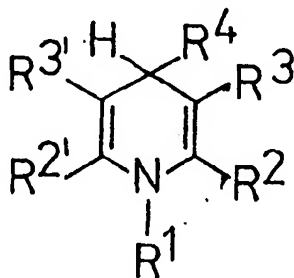
Folglich handelt es sich um positiv arbeitende Materialien.

## Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein photopolymerisierbares Material hoher Empfindlichkeit im Spektralbereich von 310 nm bis 420 nm mit einer guten thermischen Stabilität und Lagerfähigkeit zu schaffen, welches breite Anwendung zur Informationsaufzeichnung und zur Herstellung von Druckplatten und gedruckten Schaltungen finden kann.

## Darlegung des Wesens der Erfindung

Durch den Einsatz einer neuartigen Komponente im Photopolymerisationssystem zur Auslösung einer radikalischen und/oder kationischen Polymerisation (bivalenter Initiator) in polymerisierbaren Materialien herkömmlicher Zusammensetzung (Bindemittel, Initiator, Monomere, Zusatzstoffe) soll das Angebot derartiger Komposite erweitert und in einzelnen qualitätsbestimmenden Eigenschaften (Empfindlichkeit, Lagerstabilität, Systemverträglichkeit, universelle Einsetzbarkeit, Verfügbarkeit der Chemikalien) modifiziert und verbessert werden. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch die Anwendung von 1,4-Dihydropyridinen, Formel I:



$R^1 = H, \text{ Alkyl, Aralkyl, } R^{11}-CO \text{ (} R^{11} = \text{Alkyl, Aralkyl)}$

$R^2, R^2' = \text{Alkyl}$

$R^3, R^3' = COO \text{ Alkyl, CO Alkyl, COOH, CONR}^{31} R^{32} \text{ (} R^{31}, R^{32} = \text{Alkyl, Aralkyl), CN}$

$R^4 = H, \text{ Alkyl, Aralkyl, } C_6H_{4-a}Y_a \text{ (} Y = Cl, Br, I, F, NO_2 \text{ Alkyl, Alkoxy), Furanyl}$

( $R^1$  und  $R^2$  bzw.  $R^2$ ,  $R^3$  können cyclisch verbunden sein) in Verbindung mit einem Coinitiator der allgemeinen Formel II:



II

$R^1, R^2, R^3$  = Alkyl, Aralkyl, Aryl,  $C_6H_5$ ,  $Y_n$  ( $Y$  = Cl, Br, I, Alkyl, Alkoxy,  $NO_2$ ),  $COR_4$  ( $R_4$  = Alkyl, Aralkyl, Aryl)

$On^{\oplus}$  =  $I^{\oplus}, Cl^{\oplus}, Br^{\oplus}, S^{\oplus}, Se^{\oplus}, Te^{\oplus}, P^{\oplus}$

$Z^{\ominus}$  = Anion, welches bei 20 °C und Lichtausschluß nicht mit  $On^{\oplus}$  reagiert, z. B.  $Cl^{\ominus}, Br^{\ominus}, I^{\ominus}, HSO_4^{\ominus}, BF_4^{\ominus}, PF_6^{\ominus}, ASF_6^{\ominus}, SbF_6^{\ominus}, H_2PO_4^{\ominus}, NO_3^{\ominus}$

( $p = 0, 1, 2$ ;  $q = 0, 1, 2$ )

gelöst; welche nur unter Lichtwirkung mit hoher Effizienz polymerisationsauslösende Spezies (Radikale, Kationen) erzeugen. Grundlegender Mechanismus ist ein photoinitiiertes Elektronentransfer, wobei die hohe Effizienz durch die Fähigkeit der 1,4-Dihydropyridine, in einem thermischen Reaktionsschritt, als Konkurrenz zur Rückelektrotenübertragung, ein zweites Elektron abzugeben, gewährleistet wird.

#### Ausführungsbeispiele

Die angegebenen Mengen fester Substanzen werden in der Bindemittellösung gelöst. Diese Begußlösung wird mit einer Walze oder mit Hilfe einer Schleuder auf einer Unterlage gleichmäßig verteilt und getrocknet. Zum Ausschluß der inhibierenden Wirkung von Sauerstoff kann eine Schutzschicht aus Polyvinylalkohol oder Polyvinylpyrrolidon aufgebracht werden. Diese grifffeste Schicht kann sofort oder nach Lagerung (~ ein Jahr) im Kontaktverfahren mit einer 200 W Hg-Hochdrucklampe (HBO 200, VEB Narva [Belichtungszeiten 1 bis 4 min]) ausgehärtet werden. Entwickelt wird durch Bewegen in einer dem Bindemittel angepaßten Lösung.

##### Beispiel 1

Auf eine 180 µm starke Polyesterfolie wird folgende Zusammensetzung aufgebracht:

0,5 g Diphenyliodoniumtetrafluoroborat

0,02 g 2,6-Dimethyl-3,5-diethoxycarbonyl-4-methyl-1,4-dihydropyridin

10 g Pentaerythritetraacrylat

0,1 g Hydrochinonmonomethylether

30 ml 10%ige Lösung von Polyvinylpyrrolidon in Methanol. Entwicklung in Methanol.

##### Beispiel 2

Auf eine gerauhte Aluminiumplatte werden aufgebracht:

0,5 g Dicumyliodoniumchlorid

0,02 g 2,6-Dimethyl-3,5-dimethoxycarbonyl-4-phenyl-1,4-dihydropyridin

5 g Pentaerythritetraacrylat

5 g Diandiglycidetherdiacrylat

0,1 g Hydrochinonmonomethylether

30 ml 15%ige Lösung von  $\alpha$ -Methylstyrenmaleinsäurecopolymermono-n-butylester in n-Butanol/Aceton = 1V/4V

Entwicklung wird in einer 5%igen wäßrigen Silicatlösung.

##### Beispiel 3

Beschichtet wird mit einer Lösung aus:

0,5 g Triphenylsulfoniumtetrafluoroborat

0,02 g 2,6-Dimethyl-3,5-diethoxycarbonyl-1,4-dihydropyridin

5 g Pentaerythritetraacrylat, -triacrylat

5 g Diandiglycidetherdiacrylat

0,1 g Hydrochinon monomethylether

In 15%igem Gemisch 10/1 =  $\alpha$ -Methylstyrenmaleinsäureanhydridcopolymermono-n-butylester/-n-octylester in n-Butanol/Aceton = 1V/4V

##### Beispiel 4

Auf eine gerauhte Aluminiumplatte werden aufgebracht:

0,5 g Dicumyliodoniumchlorid

0,02 g 1,2,6-Trimethyl-3,5-diethoxycarbonyl-4-(p-methoxy)phenyl-1,4-dihydropyridin

7,5 g Diandiglycidetherdimethacrylat

2,5 g Pentaerythrittriacrylat

0,1 g Hydrochinonmonomethylether

30 ml 15%ige Lösung von  $\alpha$ -Methylstyrenmaleinsäurecopolymermono-n-Butanol/Aceton = 1V/4V

Entwickelt wird mit einer 5%igen wäßrigen, basischen Silicatlösung.

##### Beispiel 5

Auf eine gerauhte Aluminiumplatte werden aufgebracht:

1,5 g Dicumyliodoniumchlorid

0,02 g 2,6-Dimethyl-3,5-diethoxycarbonyl-4-(p-chlorphenyl)-1,4-dihydropyridin

10 g Diglycidether eines Novolakes auf Dianbasis

Vergossen wird aus einer 15%igen Lösung eines Novolakes auf Dianbasis (30 ml).

Nach 15minütiger Bestrahlung wird in 0,5 m wäßriger NaOH entwickelt und mit Rhodamin B angefärbt.